

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-305439

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl. G03F 7/039

C08G 61/08

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

// C08L 45/00

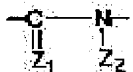
(21)Application number : 10-112196 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.1998 (72)Inventor : KAWABE YASUMASA
SATO KENICHIRO
AOSO TOSHIAKI

(54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photosensitive compsn. excellent in the rate of a residual film and resist profile to ArF excimer laser light and causing no defects in development by incorporating a polymer contg. units having a cycloaliphatic hydrocarbon skeleton structure, a photo-acid generating agent, a heterocyclic compd. having a specified structure, a nitrogen-contg. basic compd. and a fluorine- and/or silicon-contg. surfactant.



SOLUTION: The photosensitive compsn.

contains a polymer which contains a

cycloaliphatic hydrocarbon skeleton structure,

is decomposed by the action of an acid and becomes alkali-soluble, a compd. which generates the acid when irradiation with active rays of light or radiation, a heterocyclic compd. having a partial structure represented by the formula and a mol.wt. of $\leq 1,000$, a nitrogen-contg. basis compd. and a fluorine- and/or silicon contg. surfactant. In the formula, Z1 is O or S and Z2 is H or hydroxyl. Preferably the photosensitive compsn. further contains a low molecular acid-decomposable dissolution inhibiting compd. having groups decomposable by the action of the acid, increasing its alkali solubility by the action of the acid and having a mol.wt. of $\leq 2,000$.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

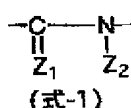
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.***** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A polymer which decomposes by the operation of acid containing annular aliphatic hydrocarbon skeletal structure, and serves as alkali solubility, (B). Have a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation, and a substructure expressed with (C) following (formula -one). A positive type photosensitive composition, wherein a molecular weight contains 1000 or less heterocycle-like compound, (D) nitrogen-containing basic compound and (E) fluorine system, and/or a silicon system surface-active agent.

[Formula 1]



(Z₁ expresses an oxygen atom or a sulfur atom among a formula, and Z₂ expresses a hydrogen atom or a hydroxyl group.)

[Claim 2]The positive type photosensitive composition according to claim 1, wherein a molecular weight which has a basis which may furthermore be decomposed by operation of acid and in which alkali solubility increases by operation of acid contains 2000 or less low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound.

[Claim 3]A positive type photosensitive composition given in claim 1 or any of 2 they are. [which is characterized by using far ultraviolet light with a wavelength of 220 nm or less as an exposure light source]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to manufacture of the circuit boards, such as semiconductor manufacturing processes, such as IC, a liquid crystal, and a thermal head, and the positive type photosensitive composition further used for other photofabrication processes. It is a thing about the positive type photosensitive resin composition used in detail suitably for micro processing of the semiconductor device using the light energy line of short wavelength, such as a far ultraviolet ray, X-rays, and an electron beam, It is related with micro processing of the semiconductor device

especially using an ArF excimer laser at the ***** positive type photosensitive composition for suitable.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, high integration follows an integrated circuit, while LSI and VLSI are put in practical use, the minimum pattern width of an integrated circuit reaches the field of a subhalf micron, and minuteness making is following it further. Therefore, the demand to the photolithography technique for minute pattern formation is increasingly severer. As one of the means which attains minuteness making of a pattern, the short wavelength formation of the exposing light used in the case of the pattern formation of resist is known. For example, i line (365 nm) of a high-pressure mercury-vapor lamp has been used for manufacture of DRAM of the degree of location up to 64M bit as a light source till the present. The light source of short wavelength is examined more for the purpose of manufacture of DRAM which it changes to i line, and a KrF excimer laser (248 nm) is put in practical use as an exposure light source by the mass production process of 256 M bit DRAM, and also has a degree of location beyond 1G bit in it.

It is thought that use of an ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), X-rays, and an electron beam is effective (Takumi Ueno et al., "micro processing towards short wavelength photoresist material-ULSI -", the **** exudation version, 1988).

[0003]Especially an ArF excimer laser is positioned as next-generation exposure technology, and development of the resist excellent in the high sensitivity for ArF excimer laser exposure, high resolving power, and dry etching resistance is desired. As the conventional i line and a resist material for KrF excimer laser exposure, In order to acquire high dry cleaning dirty tolerance, the resist containing aromatic polymer is used widely, for example, novolak resin system resist or the chemical amplification type resist of the polyvinyl phenol system is known. However, the aromatic ring introduced in order to give dry etching resistance is difficult to expose even at the pars basilaris ossis occipitalis of a resist film, in order to hardly let light pass in the wavelength band of ArF excimer laser light, and a pattern with good sectional shape was not obtained in the conventional resist.

[0004]It is known that what is necessary is just to use the aliphatic series polymer which does not contain an aromatic ring at all, for example, polymethylmethacrylate, as one of the solution of the problem of the transparency of resist (J. Vac.Sci. Technol., B9-3357 (1991)). However, such polymer is unusable from the ability of

sufficient dry etching resistance not to be expected. Thus, let it be the biggest technical problem to reconcile improvement in transparency, and high dry etching resistance in development of the resist material for ArF excimer laser exposure. Then, the dry etching resistance—proof as an aromatic group with same resist that contains an alicyclic hydrocarbon group instead of an aromatic ring is shown, And it is reported by Proc. SPIE, 1672, and 66 (1992) that 193-nm absorption is small, and use of the polymer came to be studied energetically in recent years.

[0005]. Do the trial which applies polymer containing an alicyclic hydrocarbon group to resist originally for many years. For example, in JP,60-195542,A, JP,1-217453,A, and JP,2-59751,A, polymer of a norbornene system is indicated and the alkalis soluble resin which has an annular aliphatic hydrocarbon skeleton and a maleic anhydride unit is variously indicated by JP,2-146045,A. The copolymer of acrylic acid series ester protected by norbornene and an acidolysis group in JP,5-80515,A is indicated, The copolymer which has an adamantane skeleton in a side chain in JP,4-39665,A, JP,5-265212,A, JP,5-80515,A, and JP,7-234511,A is indicated, In JP,7-252324,A and JP,9-221526,A. The compound which the aliphatic series cyclic hydrocarbon group of the carbon numbers 7-12 which have a bridged cyclic hydrocarbon group connected with the side chain of polymer, For example, a tricyclo [5, 2, 1, 02.6] Deccan dimethylene group, A tricyclo [5, 2, 1, 02.6] Deccan diyl group, a norbornane diyl group, Norbornane dimethyl group and adamantane diyl group ** is indicated, and the compound which a tricyclo deca nil group, the JISHIKURO pentenyl group, the JISHIKURO pentenyloxyethyl group, the norbornyl group, and the cyclohexyl group connected with the side chain of polymer is indicated by JP,7-199467,A.

[0006]Furthermore, the polymer which has cyclohexane and an isobornyl skeleton in a main chain is indicated by JP,9-325498,A, Furthermore, JP,9-230595,A, JP,9-244247,A, JP,10-10739,A, The polymer in which various cyclic olefin, such as a JISHIKURO olefin, was introduced into the main chain is indicated by WO97-33198, EP794458, and EP No. 789278, It is indicated by JP,8-82925,A and JP,9-230597,A that the compound which has a menthyl group or a menthyl derivative group among terpenoid skeletons is preferred.

[0007]The defect resulting from a lithography process is one of the major factors of yield lowering, and poses an important problem these days especially. For example, it is said that the microbubble by the air bubbles at the time of the liquid peak and dissolved gas in a developing solution generally serves as a cause, and a developing defect generates a defect (plains; 42nd Japan Society of Applied Physics lecture rehearsal collection 27 p-ZW-9 (1996)). A cellular measure is still more important as a

wafer large-caliber-izes these days and the discharge quantity of a developing solution increases. the improvement (science forum company publication, ULSI manufacture contamination control art, and 41 (1992).) on the device that a developing solution is soft breathed out as these cellular measures Although the trial of reduction of air bubbles is made by reference and addition of the deaeration mechanism of dissolved gas, it is not a satisfying enough level.

[0008]In order to reduce a developing defect, the surface-active agent of an Nonion system is added in a developing solution, The trial which raises compatibility by optimizing the kind and addition of a surface-active agent in the resist of the device which raises the wettability of a developing solution and promotes cellular desorption, or a novolac system has been made (Usujima et al.; 42nd Japan Society of Applied Physics lecture rehearsal collection 27 p-ZW-7 (1996)). However, in order to reduce the developing defect of the chemical amplification system resist for ArF using polymer of the above non-aromatic systems. There was not that these methods are not enough, a thing which may cope with it how in order to be rather even when becoming an opposite effect, and to reduce a developing defect, and an indicator of completely [former] improvement. And in order to reduce a developing defect, when the hydrophilic nature of resist was raised, there was a tendency for a remaining rate of membrane and a profile to deteriorate, and coexistence-izing was very difficult.

[0009]In the positive type chemical amplification system resist for KrF using polymer of the conventional aromatic system. For example, Prooc.SPIE 1672, 46, and (1992) Prooc.SPIE 2438, 551, (1995), Prooc.SPIE, 2438, 563 (1995), Prooc.SPIE 1925, 14, (1993), J. Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,535 (1995), J. Photopolym.Sci.Tech.Vol.5.No.1,207 (1992), J. As reported to Photopolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,561 (1995), Jpn.J.Appl.Phys.33-7023 (1994), etc., The acid by which it was generated was spread, and acid of the resist surface part was deactivated with the basic impurity in atmosphere, and there was a problem that the profile and line width of sensitivity or the resist pattern after development will change as the leaving times from exposure to heat treatment (PEB) became long.

[0010]The art which adds basic compounds, such as amine, etc. to the chemical amplification system resist using polymer of an aromatic system as a means to solve these and which carries out art, JP,63-149640,A, JP,5-249662,A, JP,5-127369,A, JP,5-289322,A, JP,5-249683,A, JP,5-289340,A, JP,5-232706,A, JP,5-257282,A, JP,6-242605,A, JP,6-242606,A, JP,6-266100,A, JP,6-266110,A, JP,6-317902,A, JP,7-120929,A, JP,7-146558,A, JP,7-319163,A, JP,7-508840,A, JP,7-333844,A, JP,7-219217,A, JP,7-92678,A, JP,7-28247,A, JP,8-22120,A, JP,8-110638,A,

JP,8-123030,A, It is mostly indicated in gazettes, such as JP,9-274312,A, JP,9-166871,A, JP,9-292708,A, JP,9-325496,A, Patent Publication Heisei No. 508840 [seven to], US No. 5525453, US No. 5629134, and US No. 5667938, and is publicly known. However, when these amine is added to the chemical amplification system resist for ArF using polymer of a non-aromatic system which has annular aliphatic hydrocarbon skeletal structure, surely, Like the case where polymer of a non-aromatic system is used, although it was effective to profile change and line width change of the sensitivity variation by PED and the resist pattern after development, it resulted in it being extremely inferior in said developing defect, and the measure was desired.

[0011]Adding a carboxylic acid compound to the chemical amplification resist composition for the excimer laser beams for KrF for the purpose of the improvement in sensitivity, or the shape improvement of a resist pattern On the other hand, JP,7-92679,A, It is indicated by JP,5-181279,A and adding an amide compound and an imide compound is indicated by JP,6-214391,A, JP,9-5987,A, and WO 94/No. 01805.

[0012]Amine and a carboxylic acid compound are added, it excels in sensitivity and resolution, the device which improves the **** temporal stability between PEB(s) from exposure is made by JP,9-6001,A, and it is publicly known. however, amine (for example, methylamine.) low-boiling-point by the strong base nature currently indicated if desirable at JP,9-6001,A Dimethylamine, trimethylamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine and aromatic carboxylic acid (for example, salicylic acid and nitrobenzoic acid.) When phthalic acid is added to the chemical amplification system resist for ArF using polymer of a non-aromatic system which has annular aliphatic hydrocarbon skeletal structure, surely, Like the case of the chemical amplification resist composition for the excimer laser beams for KrF using polymer of a non-aromatic system, although the effect was seen from exposure to the **** temporal stability between PEB(s), it resulted in it being extremely inferior in said developing defect, and the measure was desired. Low-boiling-point amine had produced the problem of the process of the addition effect of amine stopping being revealed at all for the tendency which evaporates easily between PEB(s), and polluting with amine the device used for semiconductor manufacture of a hot plate etc.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is made in view of this problem, and it is providing the positive type photosensitive composition which does not produce the problem of a developing defect while especially a remaining rate of membrane and a resist profile are excellent to deep ultraviolet,

especially ArF excimer laser light.

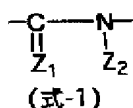
[0014]

[Means for Solving the Problem] A result in which this invention persons examined wholeheartedly a component of a positive type chemical amplification system resist composition, With combination of 1000 or less nitrogen-containing basic compound, a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent, and a solvent in a molecular weight of a polymer including an alicyclic hydrocarbon skeletal structure unit, a photo-oxide generating agent, and a specific structure, it knew that the purpose would be attained and resulted in this invention. That is, this invention person is attained by a method of the following composition.

(1) A polymer which decomposes by the operation of acid containing (A) annular aliphatic hydrocarbon skeletal structure, and serves as alkali solubility, (B). Have a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation, and a substructure expressed with (C) following (formula -one). A positive type photosensitive composition, wherein a molecular weight contains 1000 or less heterocycle-like compound, (D) nitrogen-containing basic compound and (E) fluorine system, and/or a silicon system surface-active agent.

[0015]

[Formula 2]



[0016] (Z₁ expresses an oxygen atom or a sulfur atom among a formula, and Z₂ expresses a hydrogen atom or a hydroxyl group.)

(2) The positive type photosensitive composition of the aforementioned (1) statement, wherein the molecular weight which has a basis which may be decomposed by the operation which is furthermore acid and in which alkali solubility increases by operation of acid contains 2000 or less low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound.

(3) A positive type photosensitive composition given in the above (1) or any of (2) they are. [which is characterized by using far ultraviolet light with a wavelength of 220 nm or less as an exposure light source]

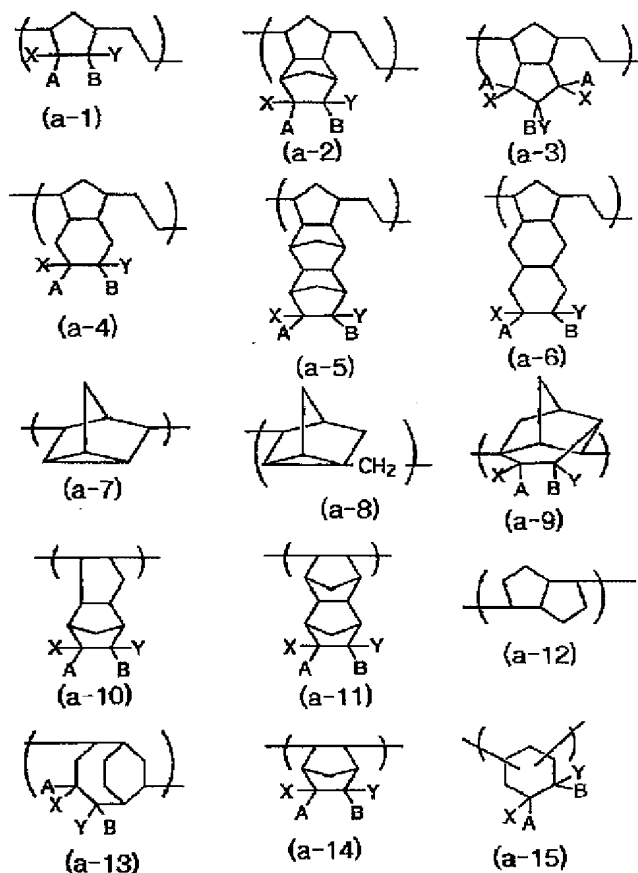
[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the compound used for this invention is explained in detail. First, although what is known conventionally can be used as a

polymer which decomposes by the operation of acid which has (A) annular aliphatic hydrocarbon skeletal structure in this invention, and serves as alkali solubility, As an example of the polymer, it has an annular aliphatic hydrocarbon skeleton unit in a main chain which is expressed with following (a-1) – (a-15), for example, The polymer which has a basis (it is also called an acidolysis nature group) decomposed by operation of acid, and the repeating unit expressed with a side chain by following (b-1) – (b-7) which has an annular aliphatic hydrocarbon skeleton and the polymer which has an acidolysis nature group can be mentioned. Although the structural unit which has annular aliphatic hydrocarbon skeletal structures, such as the following (a-1) – (a-15) a structural unit expressed with – (b-1) (b-7), is indispensable to the polymer with which this invention is concerned, it may also include the structural unit expressed with following (c-1) – (c-4) as a copolymerization ingredient.

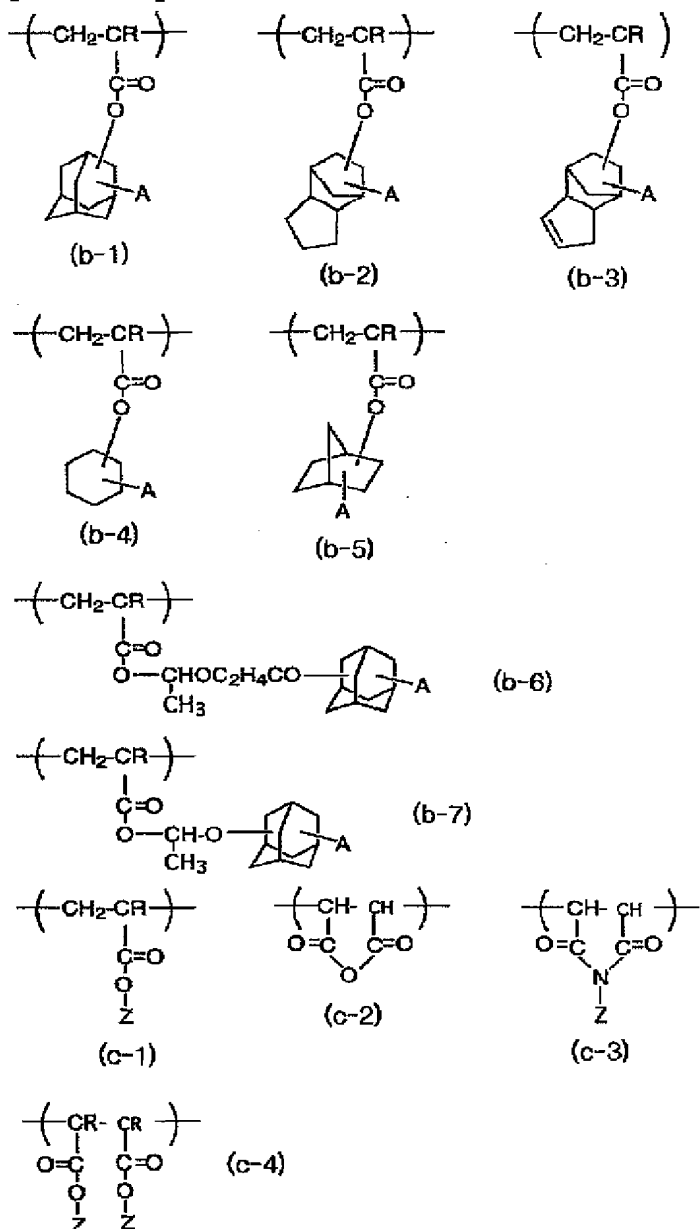
[0018]

[Formula 3]



[0019]

[Formula 4]



[0020] In the above (a-1) – (a-15) the structural unit expressed with – (b-1) (b-7), The substitution or the unsubstituted alkyl group, alkoxy group, or alkenyl group a hydrogen atom, a hydroxyl group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, and whose carbon number are 1–10 pieces independently respectively may be expressed, A and B may join together, and A and B may form a ring. X and Y express the basis respectively decomposed by operation of acid independently. In said formula (b-1) – (b-7) – (c-1) (c-4), R expresses the alkyl group of 1–3 carbon numbers, such as a

hydrogen atom and a methyl group. Z expresses the basis which a hydrogen atom and a carbon number decompose by operation of the substitution of 1–10 or an unsubstituted alkyl group, an alkoxy carbonyl group, or acid.

[0021] In the above, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, a butoxycarbonyl group, etc. are mentioned as an alkoxy carbonyl group. It is mentioned as an alkyl group whose carbon number is 1–10 pieces by the straight chain, branching, or the annular alkyl group which may be replaced, and specifically, A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, t-butyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a hydroxymethyl group, a hydroxyethyl group, etc. are mentioned. As an alkoxy group whose carbon number is 1–10 pieces, a methoxy group, an ethoxy group, n-butoxy group, t-butoxy group, a propoxy group, an isopropoxy group, etc. are mentioned. As an alkenyl group whose carbon number is 2–10 pieces, a vinyl group, an allyl group, 2-propenyl group, etc. are mentioned. What A and B joined together, formed $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, etc. as a ring which A and B combine and form, and became a ring is mentioned.

[0022] As a basis decomposed by operation of acid, a $-(\text{CH}_2)_n-\text{COORa}$ basis or a $-(\text{CH}_2)_n-\text{OCORb}$ basis is mentioned. Ra expresses a hydrocarbon group of 2–20 carbon numbers, and t-butyl group, a norbornyl group, a cyclodecyl group, etc. are mentioned as the hydrocarbon group here. As Rb, alkoxy ethyl groups, such as a tetrahydrofuranyl group, a tetrahydropyranyl group, an ethoxyethyl group, and an isopropylethyl group, a lactone group, or a cyclohexyloxyethyl group is expressed. n expresses 0 or 1.

[0023] As further substituent in each above-mentioned basis, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, etc. are mentioned.

[0024] A polymer which has a structural unit expressed with aforementioned (a-1) – (a-6) is obtained by carrying out ring opening polymerization of the cyclic olefin under existence of a metathesis catalyst and in an organic solvent or a non-organic solvent, for example. A ring breakage (**) polymerization For example, J. Am. Chem. Soc., W.L. Truett et al., 82, 2337 (1960) and A. Pacreau; Macromol. Chem., 188 and 2585 (1987) and JP, 51-31800, A, JP, 1-197460, A, It can polymerize easily with a synthesizing method of a statement to JP, 2-42094, A, EP No. 0789278, etc. With a metathesis catalyst used here, for example Composition and a reaction (1) of : polymers edited by the Society of Polymer Science, Japan, A compound of a statement and a catalyst system which specifically consists of a halogenated compound of transition metals, such as tungsten and/or a molybdenum system, an organoaluminum compound, or

these and the third component are used for KYORITSU SHUPPAN p375-381 (1992) or JP,49-77999,A.

[0025]As an example of the above-mentioned tungsten and a molybdenum compound, They are mentioned by molybdenum pentachloride, tungsten hexachloride, and tungsten oxytetra chloride, and as an organoaluminium compound, Triethylaluminum, triisobutylaluminum, trihexyl aluminium, Diethylaluminum mono- chloride, di-n-butyl aluminum mono- chloride, ethylaluminiumsesquichloride, diethylaluminum MONOBUTO oxide, and triethyl aluminum water (mole ratio 1:0.5) are mentioned. As for a using rate of an organoaluminium compound to 1 mol of compounds of the above-mentioned tungsten or molybdenum, in performing ring opening polymerization, 0.5 mol or more is preferred. As a catalyst of the third component used in order to raise polymerization activity etc., Water, hydrogen peroxide, an oxygen content organic compound, the Chisso content organic compound, a containing halogen organic compound, the Lynn content organic compound, a sulfur content organic compound, and a metal content organic compound are mentioned, and it is used together at a rate of 5 mol or less to tungsten or 1 mol of molybdenum compounds. Although a using rate of a catalyst over a monomer is based also on those kinds, it is usually used at a rate of 0.1-20 mol to 100 mol of monomers.

[0026]As for polymerization temperature in a ring breakage (**) polymerization, -40 **→+150 ** is preferred, and it is desirable to carry out in an inert gas atmosphere. As an example of a solvent used, pentane, hexane, heptane, Aliphatic hydrocarbon like octane, cyclopentane, alicycle fellows hydrocarbon like cyclohexane, Benzene, toluene, aromatic hydrocarbon like xylene, a methylene chloride, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethylene, 1-chloropropane, An ether system compound like halogenated hydrocarbon like 1-chlorobutane, 1-chloropentane, chlorobenzene, bromobenzene, o-dichlorobenzene, and m-dichlorobenzene, diethylether, and a tetrahydrofuran is mentioned.

[0027]By a hydrogenation reaction, a polymer used for this invention is obtained in resin obtained by such ring breakage (**) polymerization. The catalyst used in a hydrogenation reaction can use what is used for a hydrogenation reaction of the usual olefin nature compound. For example, as a heterogeneous catalyst, a solid catalyst etc. which made carriers, such as carbon, silica, alumina, and a titania, support precious metal catalysts, such as palladium, platinum, nickel, a ruthenium, and rhodium, are mentioned. As a homogeneous catalyst, naphthenic acid nickel / triethylaluminum, Nickel acetylacetonato / triethylaluminum, octenate cobalt / n-butyl lithium, Rhodium catalysts, such as titanocene dichloride / diethylaluminum monochloride, acetic acid

rhodium, and chlorotris(triphenyl phosphine) rhodium, can be mentioned. A heterogeneous catalyst is used among these catalysts, labile is [way] high and catalyst removal after a reaction is also easy, and since a polymer obtained does not color, it is convenient. a hydrogenation reaction — ordinary pressure — under 3–200-atmosphere hydrogen gas atmosphere, 0–200 ** 300 atmospheres can be preferably performed at 20–180 **. A hydrogenation rate is not less than 50% of usually not less than 80% still more preferably not less than 70% preferably. When a hydrogenation rate is less than 50%, since thermal stability and temporal stability of resist are worsened, it is not desirable.

[0028]It is preferred to perform distillation under reduced pressure and refining in order to separate a polymer of obtained this invention, an unreacted monomer component, a solvent, etc. after a predetermined time reaction. Thus, resin of obtained this invention is the gel permeation chromatography which attached a refractive-index detector, retention time is measured as compared with polystyrene of molecular weight known, and weight average molecular weight is calculated.

[0029]A polymer expressed with aforementioned (a-7) – (a-15) is usually compoundable by the radical (**) polymerization of an annular-under existence of effective dose of free radical initiator aliphatic hydrocarbon monomer, for example. Specifically J.Macromol.Sci.Chem.A-5(3) 491 (1971), Said A-5(8) 1339 (1971), Polym.Lett.Vol.2,469 (1964), It is compoundable by a method US No. 3143533, US No. 3261815, US No. 3510461, US No. 3793501, US No. 3703501, and given in JP,2-146045,A. The desirable initiator used for a radical (**) polymerization can mention 2,2'-azobis (isobutane nitril), benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, etc. Usually, concentration of an initiator becomes about 0.1 to 5% of the weight of a range from about 0.01 preferably 10% of the weight to gross weight of a monomer. reaction temperature is changed into a high range — usually — the range of a room temperature to 250 ** — desirable — the range of 40 to 200 ** — it is the range of 60 to 160 ** still more preferably.

[0030]As for a polymerization or copolymerization, it is preferred to carry out in an organic solvent. A solvent which dissolves a starting material at a predetermined temperature, and also dissolves a mixture of output is preferred. Although a desirable solvent changes also according to a kind of monomer which carries out copolymerization, the aromatic hydrocarbon like toluene, aliphatic series like ethyl acetate or aromatic ester, and aliphatic series ether like a tetrahydrofuran are mentioned, for example. It is preferred to perform distillation under reduced pressure and refining in order to separate resin of obtained this invention, an unreacted

monomer component, a solvent, etc. after a predetermined time reaction. Thus, a polymer used for obtained this invention is the gel permeation chromatography which attached a refractive-index detector, retention time is measured as compared with polystyrene of molecular weight known, and weight average molecular weight is calculated.

[0031](b-1) A polymer which has a structural unit of $-(b-7)$, or a thing containing copolymerization ingredient $(c-1)-(c-4)$ is compoundable by radical (**) polymerization under effective dose existence of a free radical initiator. more than 10 mol % of content of a repeating unit including annular aliphatic hydrocarbon skeletal structure is preferred to a repeating unit of a total monomer among a polymer used for this invention — more — desirable — more than 20 mol % — it is more than 30 mol % still more preferably. moreover — content of a repeating unit which has an acidolysis nature group is 10–90–mol% in a repeating unit of total monomers among a polymer used for this invention — desirable — 15–85–mol % — it is 20–80–mol % still more preferably. moreover — 3–60–mol% in a repeating unit of total monomers of content of other copolymerization ingredients, such as a unit expressed with $-(c-1)-(c-4)$, are preferred among a polymer used for this invention — more — desirable — 5–55–mol % — it is 10–50–mol % still more preferably.

[0032]a polymer used by this invention has weight average molecular weight in the range of 1500–100000 — desirable — further — desirable — the range of 2000–70000 — it is the range of 3000–50000 especially preferably. As for dry etching resistance-proof, heat resistance, and adhesion with a substrate, less than 1500 are [a molecular weight] insufficient, and since sensitivity of resist will fall if a molecular weight exceeds 100000, it is not desirable. a degree of dispersion (M_w/M_n) of a polymer used by this invention — desirable — 1.0–6.0 — it is 1.0–4.0 more preferably, and heat resistance and image performances (a resist profile, a defocus latitude, etc.) become good, so that it is small.

[0033]In this invention, it is 70 to 99 % of the weight preferably 50 to 99.7% of the weight to total solids as an addition in a photosensitive composition (except for a solvent) of a polymer of the above (A). In this invention, other polymer can also be used together as occasion demands in addition to a polymer in above-mentioned this invention. As such other polymer, it dissolves with a polymer of the above (A) and poly p-hydroxystyrene, hydrogenation poly p-hydroxystyrene, novolak resin, etc. should just be mentioned. In a constituent of this invention, 20 or less weight sections of the desirable use ranges of 30 or less weight sections per polymer 100 in this invention weight section of other polymer are preferably mixable at a rate of ten or less weight

sections especially preferably.

[0034]Next, a compound (it is also called a photo-oxide generating agent) which decomposes by the exposure of active light of (B) in a positive type photosensitive composition of this invention or radiation, and generates acid is explained. As an example of a compound which decomposes by the exposure of active light or radiation used by this invention, and generates acid, A photoinitiator of optical cationic polymerization, a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, Publicly known photo-oxide generating agents and those mixtures can be used by micro photoresist which generates acid by optical alterant or ultraviolet rays, a far ultraviolet ray, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, an electron beam, X-rays, a molecular beam, or an ion beam, choosing them suitably.

[0035]As for a thing desirable although used in this invention among these, it may be preferred that it is a photo-oxide generating agent which generates acid with light of the range of wavelength of 220 nm or less, and in addition, as long as a mixture with a polymer of (A) of this invention dissolves in an organic solvent enough, what kind of photo-oxide generating agent may be sufficient as it. Independence or two sorts or more may be mixed and used, or may be used combining a suitable sensitizer. onium salt (sulfonium salt and iodonium salt.) of everything but a triphenylsulfonium salt derivative given in J.Org.Chem.Vol.43,N0.15,3055 (1978), and Japanese Patent Application No. [No. 279071 / nine to] statement as an example of an usable photo-oxide generating agent for example Phosphonium salt, diazonium salt, and ammonium salt can also be used. As an example of onium salt, diphenyliodonium triflate, Diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, Triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, Diphenyliodoniumhexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, Triphenyl SURUHONIYUMU camphor sulfonium, phenyliodonium (4-methoxypheny) trifluoro methanesulfonate, bis(t-buthylphenyl)iodonium trifluoro methanesulfonate, etc. can be mentioned.

[0036]The diazodisulfon and the diazoketo sulfones which are expressed with JP,3-103854,A, JP,3-103856,A, and JP,4-1210960,A, The imino sulfonate of a statement and disulfon given in JP,2-71270,A can be conveniently used for JP,64-18143,A and JP,2-245756,A. USP No. 3849137, JP,63-26653,A, JP,62-692,A No. 63, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, Can also use a compound which introduced into a main chain or a side chain of polymer a basis which generates acid by light of a statement in JP,63-146029,A etc., and, JP,7-25846,A, JP,7-28237,A,

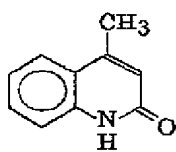
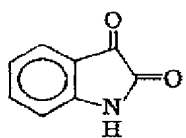
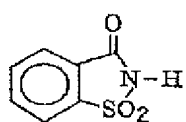
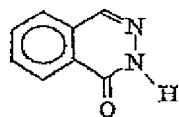
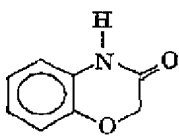
JP,7-92675,A, Aliphatic series alkyl sulfonium salts which have a 2-oxocyclohexyl group given in JP,8-27120,A, And sulfonium salt of a statement, etc. can be conveniently used for N-hydroxysuccinimide sulfonate and also J.Photopolym.Sci., Tech., Vol.7, and No.3,423 (1994), and it is independent or is used in two or more sorts of combination.

[0037]An addition of a compound which decomposes by the exposure of such active light or radiation, and generates acid, It is usually used in 0.001 to 40% of the weight of the range on the basis of full weight (except for a coating solvent) of a photosensitive composition, and is preferably used in 0.1 to 5% of the weight of the range still more preferably 0.01 to 20% of the weight. If there are few additions of a photo-oxide generating agent than 0.001 % of the weight, sensitivity will become low, and if there are more additions than 40 % of the weight, optical absorption of resist will become high too much, degradation and a process (especially bake) margin of a profile become narrow, and it is not desirable.

[0038]Next, a molecular weight which has a substructure expressed with (C) above (formula -one) used for a positive type photosensitive composition of this invention explains 1000 or less heterocycle-like compound. As the molecular weight, it is 80-1000 preferably, and is 100-800 more preferably. A substructure expressed above (formula -one) has $-C(=O)-NH-$ or preferred $-C(=O)-N(OH)-$. As an example of such a heterocycle-like compound of (C), they are o-benzoic acid sulfimide, 5,5-diphenyl thiohydantoin, hydantoin, 5-methyl thiazoline 2-one, and 10-pyrid, for example. [3, 2-b] [1, 4] - A thing of benzothiazine, a glycine anhydride, urazole, 1-hydroxybenzotriazol, alloxan, barbituric acid, maleimide, azauracil, azacyclo nonan-2-one, and the following structural formula, etc. can be mentioned.

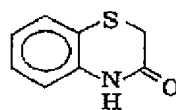
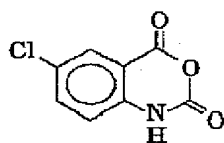
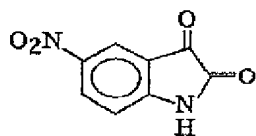
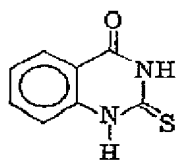
[0039]

[Formula 5]



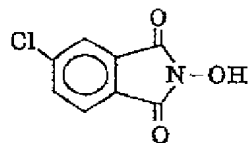
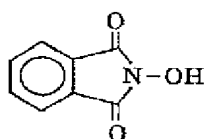
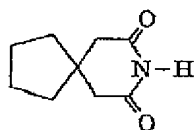
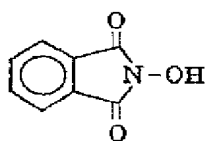
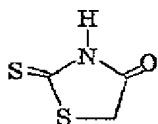
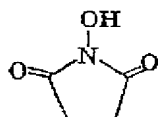
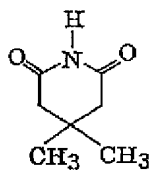
[0040]

[Formula 6]



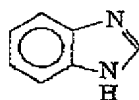
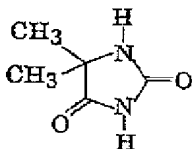
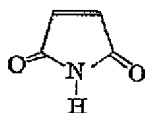
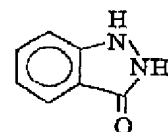
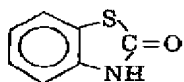
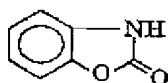
[0041]

[Formula 7]



[0042]

[Formula 8]



[0043]The amount of these compounds used of (C) is usually 0.01 – 10 weight section preferably 0.001 to 15 weight section to photosensitive composition (except for solvent) 100 weight section. In less than 0.001 weight sections, the addition effect of this invention is not acquired enough. On the other hand, since a remaining rate of membrane will fall if 15 weight sections are exceeded, it is not desirable. Two or more sorts can be mixed and these compounds can also be used.

[0044]Although low-molecular aliphatic series un-annular carboxylic acid and aromatic carboxylic acid may be mixed to the constituent of this invention in the range which does not spoil the effect of this invention, Since oligomer addition of the polymer which has a carboxyl group, for example, a styrene acrylic acid copolymer, a styrene methacrylic acid copolymer, a carboxyl group substitution norbornene polymer, etc. degrades a resist profile, it is not preferred.

[0045]Next, (D) nitrogen-containing basic compound used for a positive type photosensitive composition of this invention is explained. As a nitrogen-containing basic compound, organic amine, basic ammonium salt, sulfonium salt, etc. are used, Neither sublimation nor resist performance is degraded, if what is necessary is just amine of a fluid at a room temperature, amine of 150 ** of high boiling points is preferred, and if it is solid amine, especially a not less than 100 ** thing has the

preferred melting point.

[0046]Namely, JP,63-149640,A, JP,5-249662,A, JP,5-127369,A, JP,5-289322,A, JP,5-249683,A, JP,5-289340,A, JP,5-232706,A, JP,5-257282,A, JP,6-242605,A, JP,6-242606,A, JP,6-266100,A, JP,6-266110,A, JP,6-317902,A, JP,7-120929,A, JP,7-146558,A, JP,7-319163,A, JP,7-508840,A, JP,7-333844,A, JP,7-219217,A, JP,7-92678,A, JP,7-28247,A, JP,8-22120,A, JP,8-110638,A, JP,8-123030,A, JP,9-274312,A, JP,9-166871,A, JP,9-292708,A, What is necessary is just what organic amine, basic ammonium salt, sulfonium salt, etc. of a statement are used [what], without JP,9-325496,A, Patent Publication Heisei No. 508840 [seven to], US No. 5525453, US No. 5629134, US No. 5667938, etc., and degrades neither sublimation nor resist performance, If it is amine of a fluid at a room temperature, amine of 150 ** of high boiling points is preferred, and if it is solid amine, especially a not less than 100 ** thing has the preferred melting point.

[0047]Specifically 1,5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene, 1,8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 4-dimethylaminopyridine, 1-naphthylamine, piperidine, hexamethylenetetramine, Imidazole derivatives, a piperazine, 4,4'-methylenebis (cyclohexylamine), Tris (hydroxymethylaminomethane), 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, 4,4'-diaminodiphenyl ether, a pyridinium p-toluene sulfonate, a 2,4,6-trimethyl pyridinium p-toluene sulfonate, a tetramethylammonium p-toluene sulfonate, tetrabutylammonium lactate, etc. are mentioned. The amount of nitrogen-containing basic compound used is usually 0.01 to 5 weight section preferably 0.001 to 10 weight section to photosensitive composition (except for solvent) 100 weight section. In less than 0.001 weight sections, the addition effect of this invention is not acquired enough. On the other hand, when ten weight sections are exceeded, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse remarkably. These compounds may be used independently, and two or more sorts can be mixed and they can also be used.

[0048]Next, (D) fluorine system and/or a silicon system surface-active agent which are used for a positive type photosensitive composition of this invention are explained. As a fluorine system surface-active agent and/or a silicon system surface-active agent, A surface-active agent containing a fluorine atom, a surface-active agent containing a silicon atom, Or a surface-active agent containing both a fluorine atom and a silicon atom can be mentioned, For example, JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, A publicly known fluorine system and/or a silicon system surface-active agent JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, and given in JP,9-5988,A can be mentioned, and a surface-active

agent of the following marketing can also be used as it is.

[0049]For example, EFUTOPPUF301 and EF303 (made in new Akita Chemicals), Fluorad FC430, 431 (made by Sumitomo 3M), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink), The Sir chlorofluocarbon S-382, SC101, SC102, and SC103, A fluorine system of SC104, SC105, SC106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), etc. and/or a silicon system surface-active agent, polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), etc. can be mentioned. A surface-active agent which has both a fluorine atom and a silicon atom is excellent in this invention especially in respect of an improvement of a developing defect among these surface-active agents.

[0050]loadings of these surface-active agents -- per solid content 100 weight section in a constituent of this invention -- usually -- 0.01 weight sections -- the amount part of duplexs -- it is preferably added at a rate of 0.01 weight sections -- one weight section. These surface-active agents may be used alone, and can also be added in some combination.

[0051]Although a positive type photosensitive composition of this invention does not understand well why it excels specifically to the aforementioned developing defect, it seems that a molecular weight was revealed with combination of 1000 or less heterocycle-like compound, a nitrogen-containing basic compound, and a specific surface-active agent. For example, they are combination of said nitrogen-containing basic compound and surface-active agents other than this invention, and the effect which was not specifically able to be realized in combination of a surface-active agent of an Nonion system, etc.

[0052]A positive type photosensitive composition of this invention has a basis which may be decomposed by operation of acid if needed, and a molecular weight in which alkali solubility increases by operation of acid can contain 2000 or less low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound. For example, Proc.SPIE, 2724, 355 (1996) and JP,8-15865,A, . Contain an acidolysis nature group which is indicated to US No. 5310619, US No. 5372912, J.Photosci., Tech., Vol.10, and No.3,511 (1997). Aromatic compounds, such as a naphthalene derivative containing a thing like an alicyclic compound like a call acid derivative, a dehydrocholic acid derivative, a deoxycholic acid derivative, a lithocholic acid derivative, an ursocholic acid derivative, or an abiestic acid derivative or an acidolysis nature group, can also be used. A low-molecular acidolysis nature lysis inhibition compound given in JP,6-51519,A can also be used in the addition range of a level which does not worsen 220-nm permeability, and an 1,2-naphthoquinone JIAJITO compound can also be used.

[0053] In this invention, when using the above-mentioned low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound, the addition is usually used in 1 to 50% of the weight of the range on the basis of full weight (except for a coating solvent) of a photosensitive composition, and is preferably used in 5 to 30% of the weight of the range still more preferably three to 40% of the weight. When these low molecule acidolysis nature lysis inhibition compounds were added, it turned out that there is an effect also in improvement of said developing defect not only being improved further but dry etching-proof nature.

[0054] In a positive type photosensitive composition of this invention, an auxilytic compound to a developing solution, an antihalation agent, a plasticizer, a surface-active agent, a photosensitizer, a bonding assistant, a cross linking agent, an optical base generator, etc. can be contained further if needed.

[0055] A compound which absorbs efficiently radiation with which it irradiates as a suitable antihalation agent is preferred. A fluorene, 9-fluorenone, and the substituted benzene like benzophenone. A polycyclic aromatic compound like anthracene, anthracen-9-methanol, anthracen-9-carboxyethyl, phenanthrene, perylene, and Aji Wren, etc. are mentioned, and especially a polycyclic aromatic compound is [among these] preferred. These antihalation agents reduce catoptric light from a substrate, are lessening influence of a multiple echo in a resist film, and reveal an effect of standing wave improvement.

[0056] The photosensitive composition of this invention can improve spreading nature, or it can use the following surface-active agent together in order to improve development nature. As an example of such a surface-active agent, for example Polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, polyoxyethylene octylphenyl ether, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene nonylphenyl ether, a polyethylene-glycol JIRAU rate, polyethylene-glycol distearate, polyoxyethylenesorbitan monostearate, and sorbitan monolaurate, are mentioned.

[0057] Since an acid incidence rate by exposure is raised, a photosensitizer which is listed below can be added. As a suitable photosensitizer, specifically Benzophenone, p-p' tetramethyldiaminobenzophenone, Although it is 2-chloro thioxan ton, Antron, 9-ethoxyanthracene, pyrene, phenothiazin, benzyl, a benzoflavin, an acetophenone, phenanthrene, benzoquinone, anthraquinone, 1,2-naphthoquinone, etc., it is not limited to these. It is usable also as said antihalation agent in these photosensitizers.

[0058] A photosensitive composition of this invention is adjusted as a solution by usually filtering with a filter with an aperture of 0.05 micrometer – about 0.2

micrometer, after dissolving in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient. As a solvent used here, for example Ethylene glycol monoethyl ether acetate, Cyclohexanone, 2-heptanone, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether propionate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, beta-methoxy isobutyric acid methyl, ethyl butylate, Butanoic acid propyl, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, isoamyl acetate, Ethyl lactate, toluene, xylene, cyclohexyl acetate, diacetone alcohol, N-methyl pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, gamma-butyrolactone, N,N-dimethylacetamide, etc. are mentioned. Independent, it mixes and these solvents are used. Since selection of a solvent influences spreading nature to solubility and a substrate to said constituent, preservation stability, etc., it is important, and since moisture contained in a solvent also influences such performances, few directions are preferred.

[0059]As for a photosensitive resin composition of this invention, it is still more preferred to reduce impurity components, such as metal impurities, such as a metal, and KURORU ion, to 100 ppb or less. Since a malfunction, a defect, and a yield drop will be caused when manufacturing a semiconductor device if these impurities exist, it is not desirable.

[0060]On a substrate the above-mentioned photosensitive composition with suitable coating methods, such as a spinner and a coating machine, after spreading, A good resist pattern can be obtained by prebaking (front [exposure] heating), exposing by exposing light with a wavelength of 220 nm or less through a predetermined mask, and developing negatives by performing PEB (after-exposure bake). What is necessary is just a substrate usually used in a semiconductor device and other manufacturing installations as a substrate used here, and a silicon substrate, a glass substrate, a nonmagnetic ceramics board, etc. are mentioned. An additional layer, for example, a silicon oxide layer, a metal layer for wiring, an interlayer insulation film, a magnetic film, an acid-resisting membrane layer, etc. may exist if needed further on these substrates, and various kinds of wiring, a circuit, etc. are made. In order to improve the adhesion of a resist film, hydrophobing processing of these substrates may be carried out in accordance with a conventional method further again. As a suitable hydrophobing processing agent, 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS) etc. are mentioned, for example.

[0061]Resist thickness applied on a substrate has the preferred range of about 0.1 micrometer – 10 micrometers, and when it is ArF exposure, 0.1 micrometer – 1.5-micrometer thickness are recommended. As for a resist film applied on a

substrate, it is preferred to prebake for about 30 to 300 seconds at temperature of about 60–160 °C. Temperature of prebaking is low, and since evolution of remains solvents in a resist film increasing in number relatively, and adhesion deteriorating will be produced if time is brief, it is not desirable. Temperature of prebaking is conversely high, and if time exceeds, since evolution of constituents, such as a binder of a photosensitive composition and a photo-oxide generating agent, decomposing arises, it is not desirable.

[0062] An ultraviolet-rays-exposure device of marketing as a device which exposes a resist film after prebaking, A device which an X-ray aligner, electronic beam exposure equipment, a KrF excimer exposure device, an ArF excimer exposure device, F₂ excimer exposure device, etc. are used, and especially makes an ArF excimer laser an exposure light source by this invention is preferred. After-exposure bake is performed in order to diffuse in a film the purpose of producing desorption of a protective group which makes acid a catalyst, the purpose of vanishing a standing wave, an acid generator, etc. Bake after this exposure can be performed like previous prebaking. For example, about 60–160 °C of baking powder temperature is about 90–150 °C preferably.

[0063] As a developing solution of a photosensitive resin composition of this invention, sodium hydroxide, a potassium hydrate, Inorganic alkali, such as sodium carbonate, a sodium silicate, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amine, such as the 2nd amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH), hydroxylation tetraethylammonium (TEAH), Trimethyl hydroxymethyl ammonium hydroxide, triethylhydroxymethyl ammonium hydroxide, Quarternary ammonium salt, such as trimethylhydroxyethylammonium hydroxide, Alkaline aqueous solutions, such as cyclic amines, such as pyrrole, piperidine, 1,8-diazabicyclo [5,4,0]–7–undecene, and 1,5-diazabicyclo [4, 3, 0]–5–nonane, can be used.

[0064] Even if it carries out adequate amount addition of organic solvents and Nonion systems of hydrophilic nature, such as alcohols and ketone, an anionic detergent and a cationic surfactant, the defoaming agent, etc., it can be used for the above-mentioned alkaline aqueous solution. These additive agents improve adhesion with a substrate besides the purpose of raising performance of resist, or reduce the amount of developing solution used, or they are added by alkaline aqueous solution in order to reduce a defect resulting from air bubbles at the time of development.

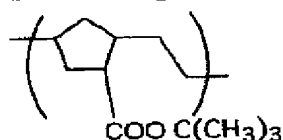
[0065]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still in detail, thereby, this invention is not limited.

[The synthetic example 1] Composition of the polymer A: The polymer (the following structure) which hydrogenated JP,9-244247,A and the ring-opening-polymerization object of the norbornene derivative of the 4th-example statement was compounded in accordance with the method given in EP No. 0789278. Weight average molecular weight was 22000.

[0066]

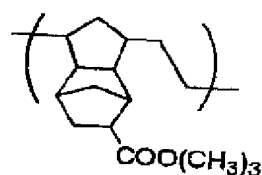
[Formula 9]



[0067][The synthetic example 2] Composition of the polymer B: The polymer (the following structure) which hydrogenated JP,9-244247,A and the ring-opening-polymerization object of the norbornene derivative of the 1st-example statement was compounded in accordance with the method given in EP No. 0789278. Weight average molecular weight was 17000.

[0068]

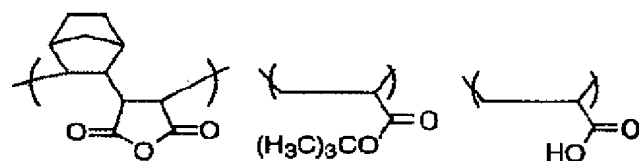
[Formula 10]



[0069][The synthetic example 3] Composition of the polymer C: The copolymer (the following structure) of norbornene, maleic anhydride, and acrylic acid t-butyl and acrylic acid was compounded in accordance with JP,10-10739,A and the method of the 7th-example statement. Weight average molecular weight is 74000 and the mole ratios of each repeating unit are 50/25/25 (from the left of a following formula).

[0070]

[Formula 11]



[0071][The synthetic example 4] Composition of the polymer D: The copolymer of methacrylic acid adamantyl and acrylic acid t-butyl was compounded in accordance with JP,7-234511,A and the method of the 1st-example statement. Weight average molecular weight is 5000 and the mole ratio of each repeating unit is 58/42 (from the left of a following formula).

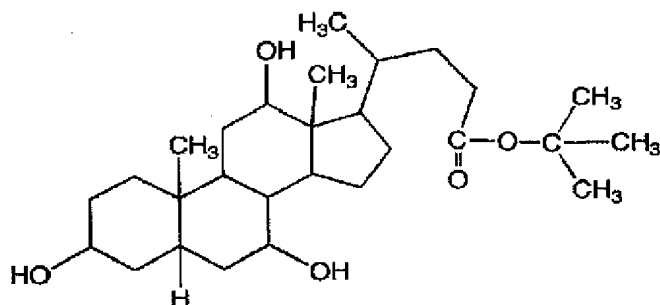
[0072]

[Formula 12]

[0073][The synthetic example 5] The synthetic cholic acid 122.7g (0.3 mol) of the acidolysis nature low molecular weight compound a and the mixture of 120 ml of thionyl chloride were flowed back for 1 hour. The solid obtained by removing superfluous thionylchloride was melted in 150 ml of tetrahydrofurans, 40 g (0.35 mol) of potassium t-butoxide was added gradually, it flowed back for 6 hours, it cooled and ranked second, and the reaction mixture was poured underwater. The obtained solids were filtered and collected, and it washed with water, and dried under decompression. This refining thing was recrystallized in n-hexane, and cholic acid-t-butyl (following formula) was obtained with the yield of 70%.

[0074]

[Formula 13]



[0075]

[An example, a comparative example] (Evaluation of the number of developing defects) Resin obtained in said synthetic examples 1-4 10 g and 0.06 g

triphenylsulfonium triflate (PAG-1), Heterocycle-like compound 0.25 g, acidolysis nature low molecular weight compound 0.5 g, Nitrogen-containing basic compound 0.10 g, surface-active agent It is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate as 0.05 g and a solvent. The photosensitive composition which blended 57.4 g by the presentation in table-1 was filtered with a 0.1-micrometer Teflon filter. It applied uniformly, stoving was performed on the hot plate for 90 seconds at 120 **, and a 0.50-micrometer resist film was made to form on the silicon substrate which performed hexamethyldisilazane treatment in the spin coater. It exposed by ArF excimer laser light through the mask, and heated on the hot plate for 90 seconds at 110 ** immediately after exposure to this resist film. Negatives were developed for 60 seconds at 23 ** with 2.38% of tetramethylammonium hydroxide solution, and it dried, after rinsing with pure water for 30 seconds.

[0076] Thus, the number of developing defects was measured for the sample in which the obtained contact whole pattern was formed by 2112 KLA(s) made from KLA Ten Call (the number of developing defects - I). (Threshold12, Pixel Size=0.39) The number of developing defects was similarly measured about the sample developed and rinsed without exposing for comparison (number of developing defects-II). (Threshold12, Pixel Size=0.39) A result is shown in table-2.

[0077]

[Table 1]

表-1 ポジ型感光性樹脂組成物の処方

	重合体	光酸発生 剤	複素環状 化合物	酸分解性 低分子化合 物	含窒素塩基 性化合物	界面 活性 剤	溶剤
実施例1	A	PAG-1	H-1	---	N-1	W-1	S-1
実施例2	B	PAG-1	H-2	---	N-2	W-1	S-1
実施例3	C	PAG-1	H-3	---	N-3	W-1	S-1
実施例4	D	PAG-1	H-4	---	N-4	W-2	S-1
実施例5	B	PAG-1	H-5	化合物a	N-1	W-2	S-1
実施例6	C	PAG-1	H-6	化合物a	N-2	W-3	S-1
比較例1	A	PAG-1	---	---	---	---	S-1
比較例2	B	PAG-1	---	---	N-2	W-1	S-1
比較例3	C	PAG-1	H-7	---	N-5	W-1	S-1
比較例4	D	PAG-1	H-8	---	N-5	W-1	S-1
比較例5	A	PAG-1	H-9	---	N-5	W-4	S-1

[0078]PAG-1 : Triphenylsulfonium triflate H-1 : Benzoxazine H-2 : Phthalazone
 H-3 : Saccharin H-4 : Benzo KISAZO linon H-5 : Benzo thiazolone H-6 : Rhodanine
 H-7 : Benzamide H-8 : Benzanilide H-9 : N-methyl-2-pyrrolidone N-1 :
 Hexamethylenetetramine N-2 : 1,5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene N-diazabicyclo
 [3:1,8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene N-4:1,4-] [2.2.2] octane N-5 : The
 triethylamine W-1: megger fuck F176. (Made by Dainippon Ink) (fluorochemical
 surfactant)

W-2: Megger fuck R08 (made by Dainippon Ink) (fluoride and silicon system
 surface-active agent)

W-3: Polysiloxane polymer KP-341 (silicon system surface-active agent) (made by
 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)

W-4: Polyoxyethylene nonylphenyl ether S-1 : propylene-glycol-monomethyl-ether
 acetate [0079]

[Table 2]

表-2 現像欠陥数測定結果

	現像欠陥数-I	現像欠陥数-II
実施例1	2	4
実施例2	1	4
実施例3	2	7
実施例4	3	4
実施例5	0	0
実施例6	0	0
比較例1	65	342
比較例2	45	130
比較例3	34	75
比較例4	37	38
比較例5	56	59

[0080]Each constituent of this invention had very few developing defects so that
 clearly from the result of table-2.

[0081]

[Effect of the Invention]The positive type photosensitive composition of this invention
 has very few developing defects so that clearly from having been shown above. For
 this reason, it is possible to use especially ArF excimer laser light effective in
 formation of a minute pattern required for the semiconductor device manufacture
 made into an exposure light source.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-305439

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1	
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08		
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1	
	5 0 4		5 0 4	
H 0 1 L 21/027		C 0 8 L 45/00		
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平10-112196

(22) 出願日 平成10年(1998)4月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対して、特に残膜率、レジストプロファイルが優れるとともに、現像欠陥の問題を生じないポジ型感光性組成物を提供すること。

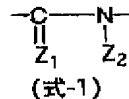
【解決手段】 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含有する、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる重合体、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、特定の部分構造を有する、分子量が1000以下の複素環状化合物、含窒素塩基性化合物、及びフッ素系及び／またはシリコン系界面活性剤を含有するポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含有する、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる重合体、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記(式-1)で表される部分構造を有する、分子量が1000以下の複素環状化合物、

(D) 含窒素塩基性化合物、及び(E) フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



(式中、Z₁は酸素原子もしくは硫黄原子を表し、Z₂は水素原子もしくは水酸基を表す。)

【請求項2】 さらに酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

【請求項3】 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1又は2のいづれかに記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性樹脂組成物に関するものであり、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適用いられるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザ(248nm)が露光光源として実用化され、更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザ(193nm)、F₂エキシマレーザ(157nm)、X線、電子線の利用が有効

であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトリソグ材料-ULSIに向けた微細加工-」、ぶんしん出版、1988年)。

【0003】特にArFエキシマレーザが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザ露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来のi線及びKrFエキシマレーザ露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチ耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環はArFエキシマレーザ光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0004】レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J.Vac.Sci.Technol.,B9,3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このようにArFエキシマレーザ露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング耐性を両立させることが最大の課題とされている。そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様の耐ドライエッチング耐性を示し、且つ193nmの吸収が小さいことがProc.SPIE, 1672,66(1992)で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。

【0005】元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。さらに、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有する炭素数7〜12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカンジメチレン基、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基、が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル

基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。

【0006】さらに特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が開示され、さらに特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、W097-33198、EP794458、EP789278号にはジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基またはメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが開示されている。

【0007】また、リソグラフィプロセスに起因する欠陥が歩留まり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。例えば、現像欠陥は一般に液盛り時の気泡と現像液中の溶存気体によるマイクロバブルが一因となり欠陥を発生させると言われている（平野ら；第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-9(1996)）。最近ウェファァーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに気泡対策が重要となっている。これらの気泡対策として、ソフトに現像液が吐出されるような装置上の改良（サイエンスフォーラム社出版、ULSI製造コンタミネーションコントロール技術、41(1992)、参照）や溶存気体の脱気機構の付加により気泡の低減の試みがなされているものの十分満足できるレベルではない。

【0008】また、現像欠陥を低減するために、現像液中にノニオン系の界面活性剤を添加し、現像液の濡れ性を向上させ気泡脱離を促進する工夫やノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで親和性を向上させる試みがなされてきた（薄島ら、第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-7(1996)）。ところが、上記のような非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増幅系レジストの現像欠陥を低減するためには、これらの方法では十分でないばかりか、むしろ、逆効果になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためにどのように対処しているのか、これまで全く改良の指針がなかった。しかも現像欠陥を低減するために、レジストの親水性を向上させると残膜率やプロファイルが劣化する傾向があり両立化が極めて困難であった。

【0009】さらに、従来の芳香族系のポリマーを用いたKrF用ポジ型化学増幅系レジストでは、例えばProc.SPIE 1672,46,(1992)、Proc.SPIE 2438,551,(1995)、Proc.SPIE 2438,563(1995)、Proc.SPIE 1925,14,(1993)、J.Photosolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,535(1995)、J.Photosolym.Sci.Tech.Vol.5.No.1,207(1992)、J.Photosolym.Sci.Tech.Vol.8.No.4,561(1995)、Jpn.J.Appl.Phys.33,7023(1994)等に報告されているように、露光から熱処理(PEB)までの放置時間が長くなるに従い、発生した酸が拡散したり、また、雰囲気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度や現像後

のレジストパターンのプロファイルや線幅が変化してしまうという問題があった。

【0010】これらを解決する手段として、芳香族系のポリマーを用いた化学増幅系レジストにアミン等の塩基性化合物等を添加する技術が、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-89322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、US5525453号、US5629134号、US5667938号等の公報に多く開示されており公知である。しかしながらこれらのアミンを環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増幅系レジストに添加すると確かに、非芳香族系のポリマーを用いた場合と同様、PEDによる感度変化や現像後のレジストパターンのプロファイル変化や線幅変化に対して効果があるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となりその対策が望まれていた。

【0011】他方、感度向上やレジストパターンの形状改善を目的として、KrF用エキシマレーザー光用の化学増幅レジスト組成物にカルボン酸化合物を添加することが特開平7-92679号、特開平5-181279号公報に開示され、また、特開平6-214391号、特開平9-5987号、W094/01805号にはアミド化合物やイミド化合物を添加することが開示されている。

【0012】また、特開平9-6001号公報には、アミンとカルボン酸化合物を添加し、感度、解像性に優れ、露光からPEBの間の引置経時安定性を改良する工夫がなされ公知である。ところが、特開平9-6001号で好ましいと開示されている強塩基性で低沸点のアミン（例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン）と芳香族カルボン酸（例えばサリチル酸、ニトロ安息香酸、フタル酸）を環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増幅系レジストに添加すると確かに、非芳香族系のポリマーを用いたKrF用エキシマレーザー光用の化学増幅レジスト組成物の場合と同様、露光からPEBの間の引置経時安定性に対して効果が見られるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となりその対策が望まれていた。また、低沸点のアミンは、PEBの間に蒸発し易い傾向のためアミンの添加効果が全く発現しなくなったり、ホットプレート等の半導体製造に用いられる装置をアミンで汚染してしまうなどのプロセス上の問題を生じていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる問題点を鑑みてなされたものであり、深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対して、特に残膜率、レジストプロファイルが優れるとともに、現像欠陥の問題を生じないポジ型感光性組成物を提供することである。

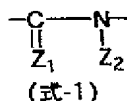
【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、脂環式炭化水素骨格構造単位を含む重合体、光酸発生剤、特定の構造の分子量が1000以下の含窒素塩基性化合物、フッ素系及び／またはシリコン系界面活性剤、及び溶剤という組み合わせによって目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、本発明者は下記構成の方法によって達成される。

(1) (A) 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含有する、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる重合体、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記(式-1)で表される部分構造を有する、分子量が1000以下の複素環状化合物、(D) 含窒素塩基性化合物、及び(E) フッ素系及び／またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0015】

【化2】



【0016】(式中、Z₁ は酸素原子もしくは硫黄原子を表し、Z₂ は水素原子もしくは水酸基を表す。)

(2) さらに酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する、分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことを特徴とする前記(1)記載のポジ型感光性組成物。

(3) 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする前記(1)又は(2)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

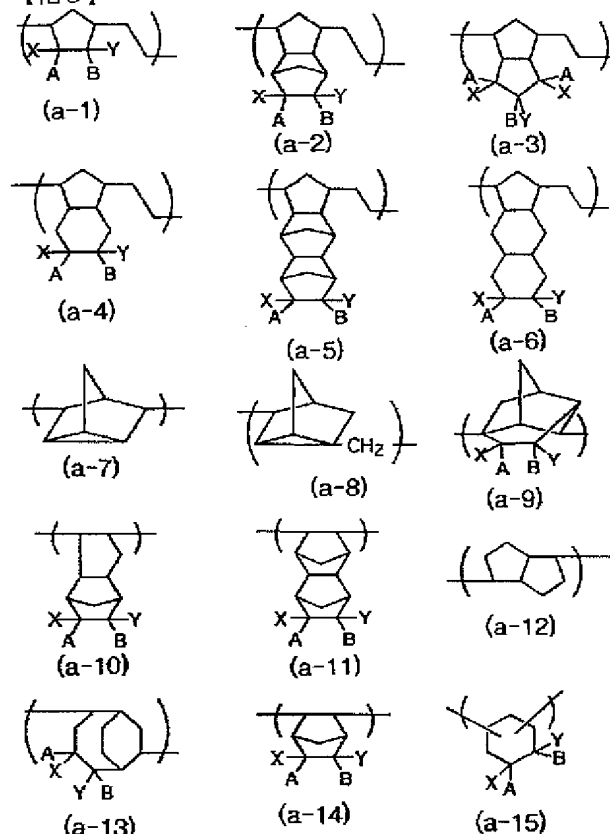
【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。まず、本発明における(A)環状

脂肪族炭化水素骨格構造を有する、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる重合体としては、従来知られているものを用いることができるが、その重合体の具体例としては、例えば下記(a-1)～(a-15)で表されるような主鎖に環状脂肪族炭化水素骨格単位を有し、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する重合体や、側鎖に環状脂肪族炭化水素骨格を有する下記(b-1)～(b-7)で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する重合体を挙げることができる。また、下記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する構造単位は、本発明の関わる重合体には必須であるが、下記(c-1)～(c-4)で表される構造単位を共重合成分として含んでもよい。

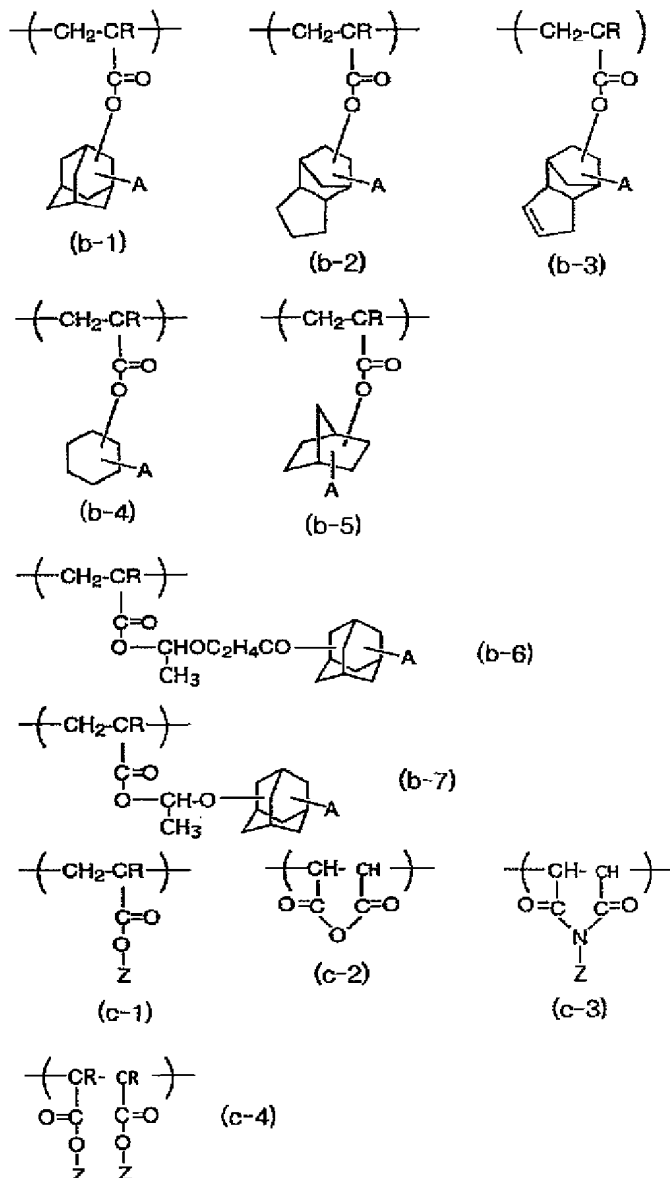
【0018】

【化3】



【0019】

【化4】



【0020】前記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位において、A、Bは各々独立に水素原子、水酸基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換の、アルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基を表し、AとBとが結合して環を形成してもよい。X、Yは、各々独立に酸の作用により分解する基を表す。前記式(b-1)～(b-7)、(c-1)～(c-4)においてRは水素原子、メチル基等の炭素数1～3個のアルキル基を表す。Zは水素原子、炭素数が1～10の置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基もしくは酸の作用により分解する基を表す。

【0021】上記において、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルキル基としては、置換されていてもよい、

直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。炭素数が2～10個のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、2-プロペニル基等が挙げられる。AとBとが結合して形成する環としては、AとBが結合して-C(=O)-O-C(=O)-、-C(=O)-NH-C(=O)-、-CH₂-C(=O)-O-C(=O)-、等を形成して環となったものが挙げられる。

【0022】酸の作用により分解する基としては、-(CH₂)_n-COOR_a基もしくは-(CH₂)_n-

OCOR_b基が挙げられる。ここでR_aは、炭素数2～20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、*t*-ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。R_bとしては、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシロキシエチル基を表す。nは0又は1を表す。

【0023】上記各基における更なる置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0024】前記(a-1)～(a-6)で表される構造単位を有する重合体は、例えば、環状オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合することによって得られる。開環(共)重合は例えば、W.L.Truettら;J.Am.Chem.Soc.,82,2337(1960)やA.Pacreau;Macromol.Chem.,188,2585(1987)および特開昭51-31800号、特開平1-197460号、特開平2-42094号、EP0789278号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒とは、例えば高分子学会編:高分子の合成と反応(1),共立出版p375-381(1992)や特開昭49-77999号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び/またはモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物またはこれらと第三成分とからなる触媒系が用いられる。

【0025】上記タングステンおよびモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タングステンおよびタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトオキサイドおよびトリエチルアルミニウム-水(モル比1:0.5)が挙げられる。開環重合をおこなうにあたり、上記タングステンまたはモリブデンの化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を向上させる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タングステンまたはモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。単量体に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、単量体100モルに対して0.1～20モルの割合で使用される。

【0026】開環(共)重合における重合温度は-40℃～+150℃が好ましく、不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。使用される溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの様な脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンの様な脂環族炭化水

素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼンの様なハロゲン化炭化水素ならびにジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランの様なエーテル系化合物が挙げられる。

【0027】このような開環(共)重合により得られた樹脂を水素化反応により、本発明に用いられる重合体が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。例えば、不均一触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また、均一触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒のうち、不均一触媒を用いるほうが反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。水素添加反応は、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、0～200℃、好ましくは20～180℃で行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるので好ましくない。

【0028】所定時間反応後、得られた本発明の重合体と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた本発明の樹脂は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィで、保持時間を分子量既知のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子量が求められる。

【0029】前記(a-7)～(a-15)で表される重合体は、例えば、フリーラジカル開始剤の有効量の存在下環状脂肪族炭化水素モノマーのラジカル(共)重合により通常合成できる。具体的には、J.Macromol.Sci.Chem.A-5(3)491(1971)、同A-5(8)1339(1971)、Polym.Lett.Vol.2,469(1964)、US3143533号、US3261815号、US3510461号、US3793501号、US3703501号、特開平2-146045号記載の方法により合成できる。ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等を挙げることができる。通常、開始剤の濃度は単量体の総重量に対して約0.01から10重量%、好ましくは約0.1から5重量%の範囲になる。反応温度は高範囲に変えられ、通常室温から250℃の範囲、好ましくは40℃から200℃の範

囲、さらに好ましくは60℃から160℃の範囲である。

【0030】重合もしくは共重合は有機溶剤中に行なうのが好ましい。所定の温度で出発物質を溶解し、また生成物の混合物をも溶解する溶剤が好ましい。好ましい溶剤は共重合する単量体の種類によっても変わるが、例えばトルエンのような芳香族炭化水素類、酢酸エチルのような脂肪族または芳香族エステル類、およびテトラヒドロフランのような脂肪族エーテル類が挙げられる。所定時間反応後、得られた本発明の樹脂と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた本発明に用いられる重合体は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィで、保持時間を分子量既知のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子量が求められる。

【0031】(b-1)～(b-7)の構造単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)～(c-4)を含むものは、フリーラジカル開始剤の有効量存在下でラジカル(共)重合により合成できる。本発明に用いられる重合体中、環状脂肪族炭化水素骨格構造を含む繰返し単位の含有量は全単量体の繰返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、本発明に用いられる重合体中、酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は全単量体の繰返し単位中10～90モル%であり、好ましくは15～85モル%、更に好ましくは20～80モル%である。また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)～(c-4)で表される単位等の他の共重合成分の含有量は全単量体の繰返し単位中3～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

【0032】本発明で用いられる重合体は、重量平均分子量が1500～100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000～70000の範囲、特に好ましくは3000～50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が100000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、本発明で用いられる重合体の分散度(Mw/Mn)は好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.0～4.0であり小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0033】本発明において、上記(A)の重合体の感光性組成物(溶媒は除く)中の添加量としては、全固形分に対し50～99.7重量%、好ましくは70～99重量%である。本発明においては、上記本発明における重合体以外に、必要により他のポリマーを併用することもできる。そのような他のポリマーとしては、上記(A)の重合体と相溶するものであればよく、例えばポリp-ヒドロキシスチレン、水素化ポリp-ヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂等が挙げられる。本発明の組成物において、

他のポリマーの好ましい使用範囲は、本発明における重合体100重量部あたり、30重量部以下、好ましくは20重量部以下、特に好ましくは10重量部以下の割合で混合できる。

【0034】次に、本発明のポジ型感光性組成物における(B)の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)について説明する。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいは紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光酸発生剤およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0035】これらのうち本発明において使用されるのに好ましいものは、220nm以下の波長の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、なお、本発明の(A)の重合体との混合物が有機溶剤に十分溶解するものであればいかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、もしくは2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。使用可能な光酸発生剤の例としては、例えばJ.Org.Chem.Vol.143,NO.15,3055(1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩誘導体及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0036】また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号で表されるジアゾジスルホン類やジアゾケツスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができるし、特開平7-25846

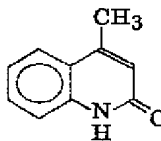
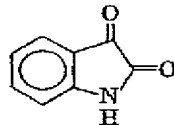
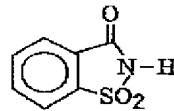
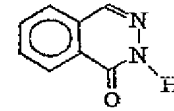
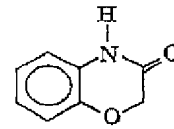
号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27120号記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類、さらにはJ. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 7, No. 3, 423 (1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、単独でもしくは2種以上の組み合わせで用いられる。

【0037】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用者される。光酸発生剤の添加量が0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また、添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎプロファイルの劣化やプロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0038】次に本発明のポジ型感光性組成物に用いられる（C）上記（式-1）で表される部分構造を有する、分子量が1000以下の複素環状化合物について説明する。その分子量としては、好ましくは80~1000であり、より好ましくは100~800である。上記（式-1）で表される部分構造は、 $-C(=O)-NH-$ 、又は $-C(=O)-N(OH)-$ が好ましい。このような（C）の複素環状化合物の例としては、例えば、 α -安息香酸スルフィド、5,5-ジフェニルチオヒダントイン、ヒダントイン、5-メチルチアゾリン-2-チオン、10-ピリド[3,2-b][1,4]-ベンゾチアジン、グリシン無水物、ウラゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、アロキサン、バルビツール酸、マレイミド、アザウラシル、アザシクロノナン-2-オン、及び下記構造式のもの等を挙げることができる。

【0039】

【化5】



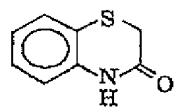
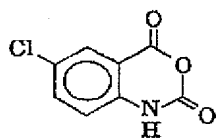
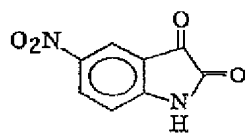
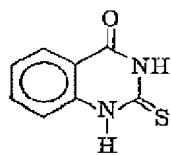
【0040】

【化6】

(9)

特開平 1 1 - 3 0 5 4 3 9

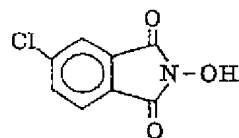
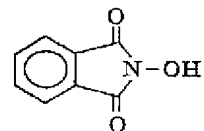
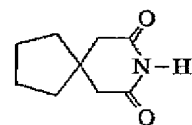
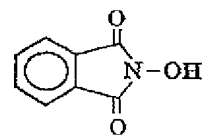
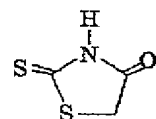
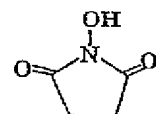
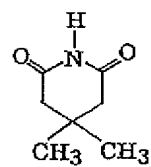
15



【0041】

【化7】

16



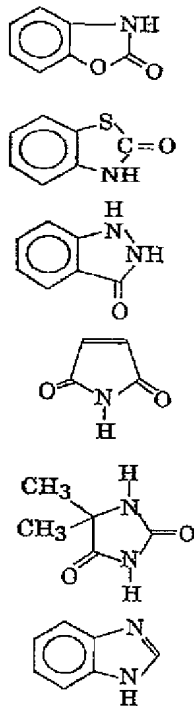
【0042】

【化8】

40

50

17



【0043】これらの(C)の化合物の使用量は、感光性組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~15重量部、好ましくは0.01~10重量部である。0.001重量部未満では本発明の添加効果が十分得られない。一方、15重量部を越えると残膜率が低下するので好ましくない。これら化合物は2種以上混合して用いることもできる。

【0044】また、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の組成物に、低分子の脂肪族非環状カルボン酸や芳香族カルボン酸を混合してもよいが、カルボキシル基を有する重合体、例えばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体及びカルボキシル基置換ノルボルネン重合体などのオリゴマー添加は、レジストプロファイルを劣化させるので好ましくない。

【0045】次に本発明のポジ型感光性組成物に用いられる(D)含窒素塩基性化合物について説明する。含窒素塩基性化合物としては、有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150℃のアミンが好ましく、固体アミンであれば融点が100℃以上のものが特に好ましい。

【0046】即ち、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平

18

7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、US5525453号、US5629134号、US5667938号等、に記載の有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150℃のアミンが好ましく、固体アミンであれば、融点が100℃以上のものが特に好ましい。

【0047】具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ピペラジン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、トリス(ヒドロキシメチルアミノメタン)、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムラクトート等が挙げられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では本発明の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。これら化合物は、単独で用いても良いし、2種以上混合して用いることもできる。

【0048】次に、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる(D)フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤について説明する。フッ素系界面活性剤及び/またはシリコン系界面活性剤としては、フッ素原子を含有する界面活性剤、ケイ素原子を含有する界面活性剤、又はフッ素原子とケイ素原子の両方を含有する界面活性剤を挙げることができ、例えば、特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の公知のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を挙げることができるし、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0049】例えばエフトップEF301、EF303(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性

剤のうち、本発明ではフッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤が、現像欠陥の改善の点で特に優れる。

【0050】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.01重量部～2重量部、好ましくは0.01重量部～1重量部の割合で添加される。これらの界面活性剤は単独で使用しても良いし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0051】本発明のポジ型感光性組成物が、前記の現像欠陥に対しなぜ特異的に優れるのかは良くわかっていないが、分子量が1000以下の複素環状化合物と含窒素塩基性化合物と特定の界面活性剤の組み合わせにより発現したものと思われる。例えば前記含窒素塩基性化合物と本発明以外の界面活性剤の組み合わせ、具体的にはノニオン系の界面活性剤などの組み合わせでは、実現できなかった効果である。

【0052】本発明のポジ型感光性組成物は必要に応じて酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことができる。例えばProc.SP II, 2724, 355 (1996)や特開平8-15865号、US5310619号、US5372912号、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, No. 3, 511 (1997)に記載されているような酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体やアビエチン酸誘導体のような脂環族化合物のようなもの、または、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物も用いることができる。さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1,2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

【0053】本発明において、上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常1～50重量%の範囲で用いられ、好ましくは3～40重量%、更に好ましくは5～30重量%の範囲で使用される。これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性の改良にも効果があることがわかった。

【0054】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

【0055】好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレ

ン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられ、これらの内、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0056】本発明の感光性組成物は塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で下記界面活性剤を併用することができる。このような界面活性剤の例としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

【0057】露光による酸発生率を向上させる為、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p-p'テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノン等であるがこれらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0058】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05 μm ～0.2 μm 程度のフィルターで濾過することによって溶液として調整される。ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは混合して用いられる。溶媒の選択は、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要であり、溶媒に含まれる水分もこれらの性能に影響するため、少ない方が好ましい。

【0059】さらに本発明の感光性樹脂組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不

良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

【0060】上記感光性組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク(露光前加熱)し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB(露光後ベーク)を行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていても良い。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)などが挙げられる。

【0061】基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1 μm ~10 μm の範囲が好ましく、ArF露光の場合は、0.1 μm ~1.5 μm 厚が推奨される。基板上に塗布されたレジスト膜は、約60~160 $^{\circ}\text{C}$ の温度で約30~300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

【0062】プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ましい。露光後ベークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60~160 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約90~150 $^{\circ}\text{C}$ である。

【0063】本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロ

キシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0064】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

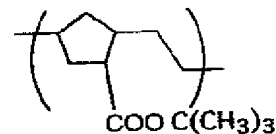
【0065】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【合成例1】重合体Aの合成：特開平9-244247号、第4例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体(下記構造)をEP0789278号記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は22000であった。

【0066】

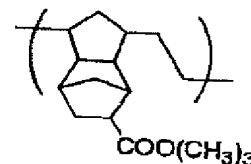
【化9】



【0067】【合成例2】重合体Bの合成：特開平9-244247号、第1例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体(下記構造)をEP0789278号記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は17000であった。

【0068】

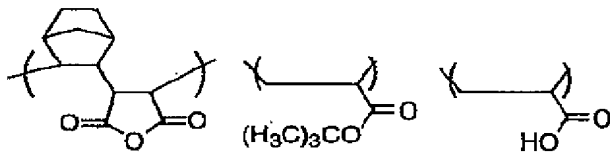
【化10】



【0069】【合成例3】重合体Cの合成：ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸t-ブチルおよびアクリル酸の共重合体(下記構造)を特開平10-10739号、第7例に記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は74000であり、各繰り返し単位のマール比は(下記式の左から)50/25/25である。

【0070】

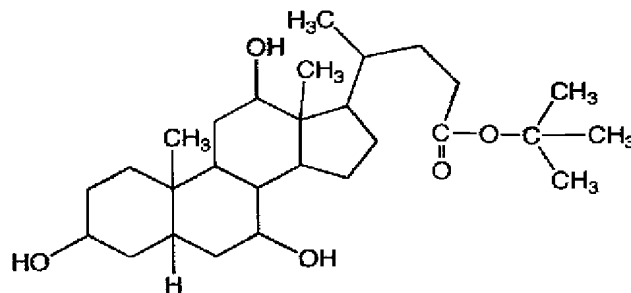
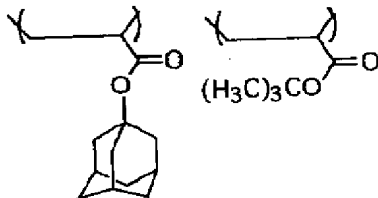
【化11】



【0071】〔合成例4〕重合体Dの合成：メタクリル酸アダマンチルとアクリル酸t-ブチルの共重合体の特開平7-234511号、第1例に記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は5000であり、各繰返し単位のモル比は（下記式の左から）58/42である。

【0072】

【化12】



【0075】

〔実施例、比較例〕（現像欠陥数の評価）

前記合成例1～4で得られた樹脂	10g、
トリフェニルスルホニウムトリプレート（PAG-1）	0.06g、
複素環状化合物	0.25g、
酸分解性低分子化合物	0.5g、
含窒素塩基性化合物	0.10g、
界面活性剤	0.05g、
溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	57.4g

を表-1における組成で配合した感光性組成物を0.1μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてヘキサメチルジシラン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.50μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザ光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後乾燥した。

【0073】〔合成例5〕酸分解性低分子化合物aの合成

コール酸122.7g(0.3モル)とチオニルクロライド120mlの混合物を1時間還流した。過剰のチオニルクロライドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン150mlに溶かし、カリウム-t-ブトキシド40g(0.35モル)を徐々に加え、反応混合物を6時間還流し、冷却し次いで水中に注いだ。得られた固体を濾過して集め、水で洗い減圧下で乾燥した。この精製物をn-ヘキサンで再結晶し70%の収率でコール酸-t-ブチル(下記式)を得た。

【0074】

【化13】

【0076】このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルをKLAテンコール（株）製KLA2112機により現像欠陥数を測定(Threshold1, Pixel Size=0.39)した（現像欠陥数-I）。なお、比較のために露光しないで現像、リンスしたサンプルについても同様にして現像欠陥数を測定(Threshold1, Pixel Size=0.39)した（現像欠陥数-II）。結果を表-2に示す。

【0077】

【表1】

表-1 ポジ型感光性樹脂組成物の処方

	重合体	光酸発生剤	複素環状化合物	酸分解性低分子化合物	含窒素塩基性化合物	界面活性剤	溶剤
実施例1	A	PAG-1	H-1	—	N-1	W-1	S-1
実施例2	B	PAG-1	H-2	—	N-2	W-1	S-1
実施例3	C	PAG-1	H-3	—	N-3	W-1	S-1
実施例4	D	PAG-1	H-4	—	N-4	W-2	S-1
実施例5	B	PAG-1	H-5	化合物a	N-1	W-2	S-1
実施例6	C	PAG-1	H-6	化合物a	N-2	W-3	S-1
比較例1	A	PAG-1	—	—	—	—	S-1
比較例2	B	PAG-1	—	—	N-2	W-1	S-1
比較例3	C	PAG-1	H-7	—	N-5	W-1	S-1
比較例4	D	PAG-1	H-8	—	N-5	W-1	S-1
比較例5	A	PAG-1	H-9	—	N-5	W-4	S-1

【0078】 PAG-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート
 H-1:ベンゾオキサジン
 H-2:フタラゾン
 H-3:サッカリン
 H-4:ベンゾキサゾリノン
 H-5:ベンゾチアゾロン
 H-6:ローダニン
 H-7:ベンズアミド
 H-8:ベンズアニリド
 H-9:N-メチル-2-ピロリドン
 N-1:ヘキサメチレンテトラミン
 N-2:1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン
 N-3:1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン
 N-4:1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン
 N-5:トリエチルアミン

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系界面活性剤)
 W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系界面活性剤)
 W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)(シリコン系界面活性剤)
 W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
 S-1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

30

【0079】

【表2】

表-2 現像欠陥数測定結果

	現像欠陥数-I	現像欠陥数-II
実施例1	2	4
実施例2	1	4
実施例3	2	7
実施例4	3	4
実施例5	0	0
実施例6	0	0
比較例1	65	342
比較例2	45	130
比較例3	34	75
比較例4	37	38
比較例5	56	59

【0080】表-2の結果から明らかなように本発明の組成物は、いずれも現像欠陥が極めて少なかった。

【0081】

【発明の効果】以上示したことから明らかな様に、本発

明のポジ型感光性組成物は、現像欠陥が極めて少ない。このため特にArFエキシマレーザー光を露光光源とする半導体素子製造に必要な微細パターン形成に有効に用いることが可能である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号
// C 0 8 L 45/00

F I
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R